

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260673

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/70
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-061739

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.2001

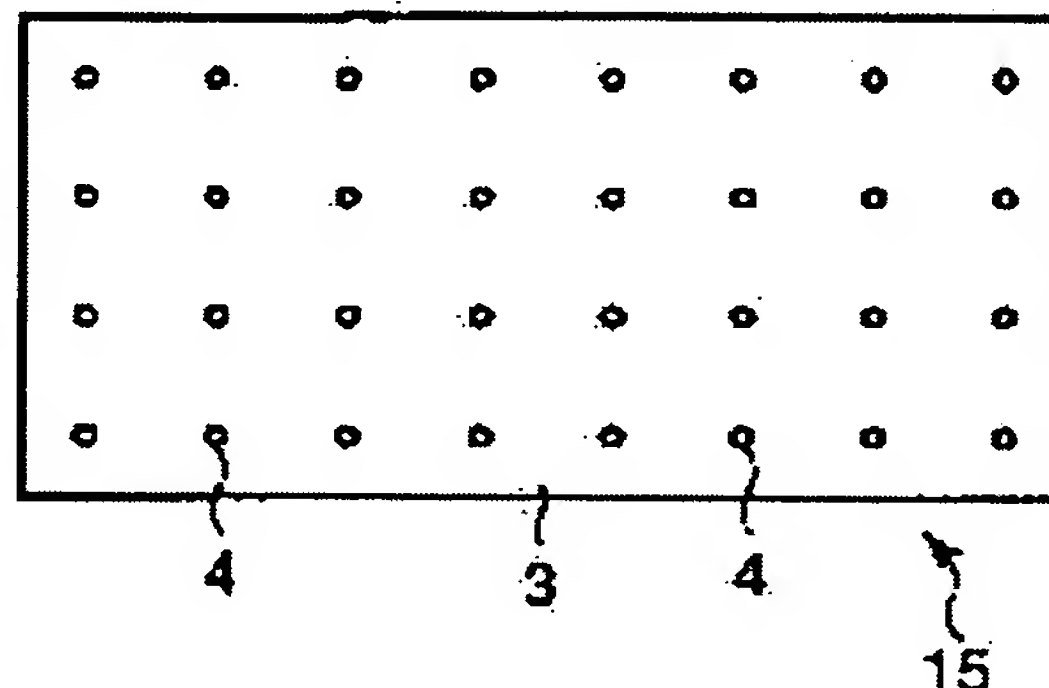
(72)Inventor : KAIDO HIDEKI
FUJITA KOJI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODE FOR THE LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND METHOD OF MANUFACTURING THE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery, capable of uniformly impregnating a liquid nonaqueous electrolyte into an electrode group in a short time, and capable of obtaining high capacity, when it is discharged at a high rate.

SOLUTION: This lithium secondary battery has a positive electrode current collector 15; the electrode group having a structure by winding or bending a laminated body containing a positive electrode having a positive electrode active material including layer carried on the positive electrode current collector 15; a negative electrode current collector; and a negative electrode having a negative electrode active material including layer carried on the negative electrode current collector, and the nonaqueous electrolyte; and it has at least one current collector of the positive electrode current collector 15, and the negative electrode current collector is a conductive sheet 3 for forming a plurality of cutouts 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H01M 4/70		H01M 4/70	A 5H017
4/04		4/04	A 5H029
10/40		10/40	Z 5H050
			B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全10頁)

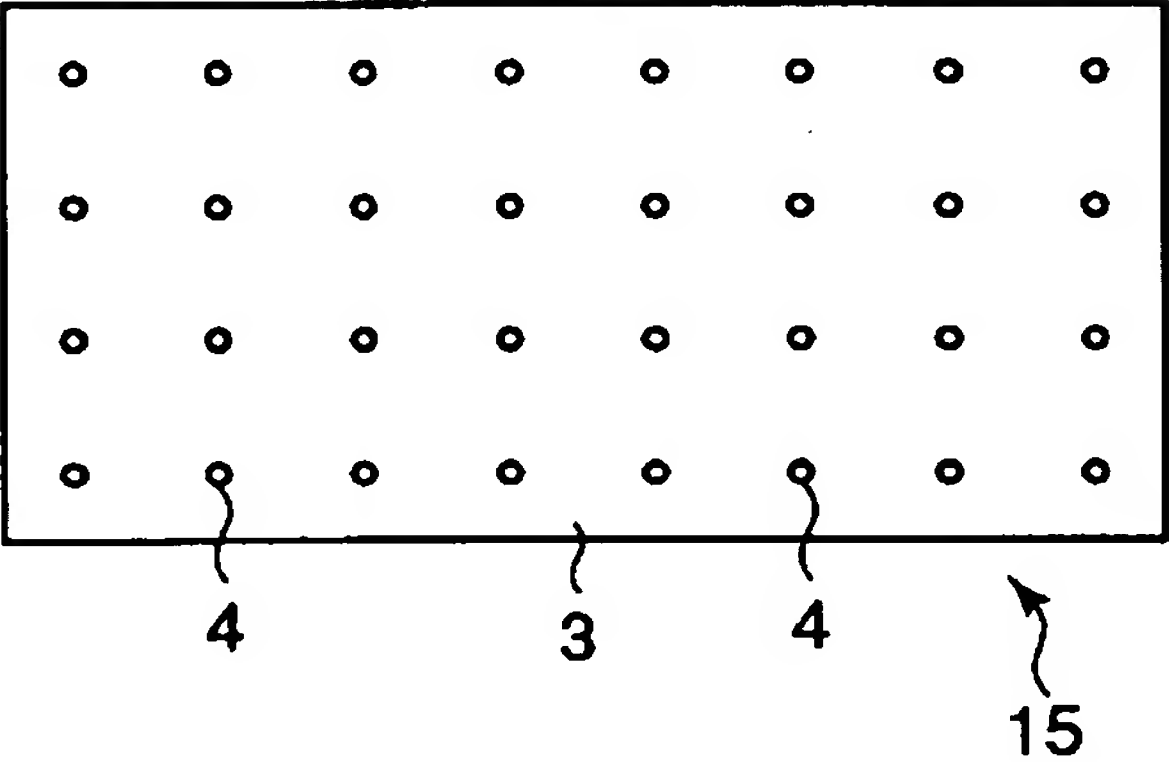
(21) 出願番号	特願2001-61739 (P 2001 - 61739)	(71) 出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号
(22) 出願日	平成13年 3 月 6 日 (2001. 3. 6)	(72) 発明者	海藤 英樹 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号 東芝電池株式会社内
		(72) 発明者	藤田 宏次 東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号 東芝電池株式会社内
		(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池、リチウム二次電池用電極の製造方法及びリチウム二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極群に短時間のうちに液状非水電解質を均一に含浸させることが可能で、高レートで放電した際に高容量が得られるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極集電体 1 5 及び前記正極集電体 1 5 に担持される正極活物質含有層を有する正極と、負極集電体及び前記負極集電体に担持される負極活物質含有層を有する負極とを含む積層物が捲回もしくは折り曲げられている構造を有する電極群と、前記電極群に保持される非水電解質とを具備するリチウム二次電池において、前記正極集電体 1 5 及び前記負極集電体のうち少なくとも一方の集電体は、複数の切り込み 4 が形成されている導電性シート 3 であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極集電体及び前記正極集電体に担持される正極活物質含有層を有する正極と、負極集電体及び前記負極集電体に担持される負極活物質含有層を有する負極とを含む積層物が捲回もしくは折り曲げられている構造を有する電極群と、

前記電極群に保持される非水電解質とを具備するリチウム二次電池において、

前記正極集電体及び前記負極集電体のうち少なくとも一方の集電体は、複数の切り込みが形成されている導電性シートであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 導電性シートに活物質含有層を保持させることにより電極前駆体を得る工程と、

前記電極前駆体に、先端がテーパ状の切裂手段を貫通させることにより、前記電極前駆体中の前記導電性シートに切り込みを形成する工程と、

前記電極前駆体にプレスを施す工程とを具備することを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 3】 正極と負極とを含む積層物が捲回もしくは折り曲げられている構造を有する電極群と、前記電極群に保持される非水電解質とを具備するリチウム二次電池の製造方法において、

前記正極及び前記負極のうち少なくとも一方の電極は、導電性シートに活物質含有層を保持させることにより電極前駆体を得る工程と、

前記電極前駆体に、先端がテーパ状の切裂手段を貫通させることにより、前記電極前駆体中の前記導電性シートに切り込みを形成する工程と、

前記電極前駆体にプレスを施す工程とを備える方法により作製されることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池、リチウム二次電池用電極の製造方法及びリチウム二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型 VTR、ラップトップパソコン、携帯電話などの各種電子機器の小型化、軽量化に伴って、それらの電源である二次電池の高エネルギー密度化の要求が高まっており、例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物やリチウムマンガニ酸化物などを正極活物質として用いると共に炭素材料などを負極活物質として用いるリチウム二次電池の研究が盛んになされている。

【0003】リチウム二次電池の形状としては、従来、コイン型、筒型が主流であったが、機器の薄型化と省スペース化の要請から、角型、長円筒型、薄型に代表される収納時の体積効率に優れた形状のリチウム二次電池の要求が高まっている。

【0004】ところで、リチウム二次電池に代表される非水電解質電池においては、非水電解質の電気伝導度が、アルカリ二次電池等で使用される水系電解液に比べて低いため、大電流を得るには、正負両電極を反応面積の大きいシート状にし、電極群の形状を渦巻形か、扁平形状に捲回された構造か、もしくは折り曲げ構造にすることが好ましい。

【0005】渦巻形電極群は、例えば、以下に説明する方法により作製される。活物質、導電剤及び結着剤を水または有機溶媒中で混練することによりペーストを調製する。得られたペーストを集電体に塗布し、乾燥することによりシート状の正極及び負極を作製する。つづいて、正極と負極をその間にポリエチレン等からなるフィルムを介在させながら渦巻き状に捲回することにより、渦巻形電極群を得る。また、扁平形状に捲回された構造の電極群は、例えば、渦巻形電極群を径方向に加圧することにより得られる。一方、折り曲げ構造の電極群は、例えば、正極と負極をその間にポリエチレン等からなるフィルムを介在させながら折り曲げた後、積層方向に加圧成形することにより得られる。

【0006】ところで、渦巻形電極群、扁平形状に捲回された構造の電極群並びに折り曲げ構造の電極群においては、電極群作製時に正極集電体及び負極集電体が破断するのを防止するために、正極集電体としてアルミニウム箔が、負極集電体として銅箔が使用されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、渦巻形電極群、扁平形状に捲回された構造の電極群並びに折り曲げ構造の電極群において、正極集電体及び負極集電体として金属箔を使用すると、非水電解液やゲル状非水電解質前駆体の拡散が金属箔で遮られるため、電解液及びゲル状電解質前駆体の拡散速度が低下するという問題点を生じる。電解液及びゲル状電解質前駆体の含浸速度が遅くなると、生産性の低下を招くだけでなく、電解液及びゲル状電解質前駆体の分布が偏りやすくなるため、内部抵抗が上昇し、高レートで放電した際に高い放電容量が得られ難くなる。

【0008】特に、扁平形状に捲回された構造の電極群並びに折り曲げ構造の電極群においては、正極と負極とセパレータを密着させるために加圧成形が施されているため、正極とセパレータの界面並びに負極とセパレータの界面における拡散速度も遅く、電解液やゲル状電解質前駆体の含浸速度が著しく遅くなる。

【0009】本発明は、電極群に短時間のうちに液状非水電解質を均一に含浸させることが可能で、高レートで放電した際に高容量が得られるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0010】本発明は、電極群作製時の集電体の破断が少なく、電極群に短時間のうちに液状非水電解質を均一に含浸させることが可能で、かつ高レートで放電した際

に高容量が得られるリチウム二次電池用電極の製造方法及びリチウム二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池は、正極集電体及び前記正極集電体に担持される正極活物質含有層を有する正極と、負極集電体及び前記負極集電体に担持される負極活物質含有層を有する負極とを含む積層物が捲回もしくは折り曲げられている構造を有する電極群と、前記電極群に保持される非水電解質とを具備するリチウム二次電池において、前記正極集電体及び前記負極集電体のうち少なくとも一方の集電体は、複数の切り込みが形成されている導電性シートであることを特徴とするものである。

【 0 0 1 2 】本発明に係るリチウム二次電池用電極の製造方法は、導電性シートに活物質含有層を保持させることにより電極前駆体を得る工程と、前記電極前駆体に、先端がテーパ状の切裂手段を貫通させることにより、前記電極前駆体中の前記導電性シートに切り込みを形成する工程と、前記電極前駆体にプレスを施す工程とを具備

することを特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、正極と負極とを含む積層物が捲回もしくは折り曲げられている構造を有する電極群と、前記電極群に保持される非水電解質とを具備するリチウム二次電池の製造方法において、前記正極及び前記負極のうち少なくとも一方の電極は、導電性シートに活物質含有層を保持させることにより電極前駆体を得る工程と、前記電極前駆体に、先端がテーパ状の切裂手段を貫通させることにより、前記電極前駆体中の前記導電性シートに切り込みを形成する工程と、前記電極前駆体にプレスを施す工程とを備える方法により作製されることを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】本発明に係るリチウム二次電池は、正極集電体及び前記正極集電体の片面もしくは両面に担持される正極活物質含有層を有する正極と、負極集電体及び前記負極集電体の片面もしくは両面に担持される負極活物質含有層を有する負極とを含む積層物が捲回もしくは折り曲げられている構造を有する電極群と、前記電極群に保持される非水電解質と前記電極群及び前記非水電解質が収納される外装体とを具備する。前記正極集電体及び前記負極集電体のうち少なくとも一方の集電体は、複数の切り込みが形成されている導電性シートである。

【 0 0 1 5 】この電極群は、例えば、以下の (1) ～ (3) に説明する方法で作製される。

【 0 0 1 6 】 (1) 正極と負極をその間にセパレータを介在させながら渦巻き状に捲回した後、得られた捲回物を径方向に沿って加圧することにより扁平型電極群を得

る。この扁平型電極群 1 の一例を図 1 に示す。

【 0 0 1 7 】 (2) 正極と負極をその間にセパレータを介在させて 1 回以上折り曲げた後、加圧成形することにより扁平型電極群を得る。この扁平型電極群の一例を図 2 に示す。

【 0 0 1 8 】図 2 に示すように、この扁平型電極群 2 は、正極と負極をその間にセパレータを介在させて 1 0 回折り曲げることにより作製されたものである。

【 0 0 1 9 】 (3) 正極と負極をその間にセパレータを介在させながら渦巻き状に捲回することにより渦巻き型電極群を得る。

【 0 0 2 0 】以下、正極、負極、セパレータ及び非水電解質について説明する。

【 0 0 2 1 】 (正極) この正極は、例えば、以下の

(1) または (2) の方法により作製される。

【 0 0 2 2 】 (1) 活物質、導電性材料及び結着剤を溶媒と共に混練することによりスラリーを調製する。得られたスラリーを切り込み未形成の導電性シートの片面もしくは両面に塗布し、乾燥させることにより、導電性シートに正極活物質含有層を担持させ、電極前駆体を得る。電極前駆体に、先端がテーパ状の切裂手段を通過させ、前記電極前駆体中の導電性シートに切り込みを形成する。導電性シートに形成される切り込みの形状には、切裂手段の横断面形状が反映される。次いで、プレス

を施すことにより正極を得る。

【 0 0 2 3 】先端がテーパ状の切裂手段としては、例えば、針形状の先端部を有するもの、刃形状の先端部を有するもの等を挙げることができる。

【 0 0 2 4 】切裂手段の横断面形状は、例えば、円形、楕円形、三角形、矩形、多角形、V 字形、山形、コの字形等にすることができる。

【 0 0 2 5 】 (2) 複数の切り込みが形成されている導電性シートの片面もしくは両面に、前述した (1) で説明した方法で調製されたスラリーを塗布し、乾燥させ、プレスを施すことにより正極を得る。

【 0 0 2 6 】前記活物質としては、種々の酸化物 (例えば、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、例えば、 LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えば LiCoO_2 などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有コバルトニッケル酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど) や、カルコゲン化合物 (例えば、二硫化チタン、二硫化モリブデンなど) 等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【 0 0 2 7 】前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどのカーボンブラック、ニッケル粉末等を挙げることができる。かかる導電性材料には、前述した種類の中から選ば

れる 1 種または 2 種以上を使用することができる。

【0028】前記結着剤としては、例えば、ポリビニリデンフルオライド (PVdF)、ビニリデンフルオライド (VdF) をモノマー成分として含む共重合体等を挙げることができる。前記共重合体としては、例えば、ビニリデンフルオライド (VdF) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) との共重合体、VdF、HFP 及びテトラフルオロエチレン (TFE) の 3 種からなる共重合体、(メタ) アクリル酸及びそのエステル類、アルキレンオキサイド付加物等を挙げることができる。かかる結着剤には、前述した種類の中から選ばれる 1 種または 2 種以上のポリマーを使用することができる。

【0029】切り込み未形成の導電性シートには、例えば、金属板を使用することができる。金属板は、例えば、アルミニウム、ニッケル等から形成することができる。

【0030】導電性シートに形成される切り込みの形状は、例えば、円形、楕円形、三角形、矩形、多角形、V 字形、山形、コの字形等にすることができる。

【0031】切り込みの数は、導電性シートの活物質含有層が保持される面 1 cm^2 当り 1 ～ 5 個の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。導電性シート 1 cm^2 に切り込みが全く存在していないと、液体状の非水電解質の浸透速度を十分に向上させることが困難になる恐れがある。一方、導電性シート 1 cm^2 当りの切り込み数が 5 個を超えると、集電体の強度が低下して電極群を作製する際に集電体が千切れる恐れがある。導電性シート 1 cm^2 当りの切り込み数は、1 ～ 3 個にすることがより好ましく、さらに好ましい範囲は 1 ～ 2 個である。

【0032】導電性シートの厚さは、5 ～ 30 μm の範囲内にすることが好ましい。さらに好ましい範囲は、10 ～ 25 μm である。

【0033】なお、本発明においては、負極集電体に複数の切り込みが形成されている導電性シートが使用されている場合、正極として以下に説明する方法で作製されたものを使用することができる。すなわち、活物質、導電性材料及び結着剤を含むスラリーを、アルミニウム箔やニッケル箔のような金属箔に塗布し、乾燥させた後、プレスを施すことにより得られる正極を使用することができる。

【0034】(負極) この負極は、例えば、以下の (1) または (2) の方法により作製される。

【0035】(1) 活物質及び結着剤を溶媒と共に混練することによりスラリーを調製する。得られたスラリーを切り込み未形成の導電性シートの片面もしくは両面に塗布し、乾燥させることにより、導電性シートに負極活物質含有層を担持させ、電極前駆体を得る。電極前駆体に、先端がテーパ状の切裂手段を通過させ、電極前駆体中の導電性シートに切り込みを形成する。導電性シート

に形成される切り込みの形状には、切裂手段の横断面形状が反映される。次いで、プレスを施すことにより負極を得る。

【0036】先端がテーパ状の切裂手段としては、例えば、針形状の先端部を有するもの、刃形状の先端部を有するもの等を挙げることができる。

【0037】切裂手段の横断面形状は、例えば、円形、楕円形、三角形、矩形、多角形、V 字形、山形、コの字形等にすることができる。

【0038】(2) 複数の切り込みが形成されている導電性シートの片面もしくは両面に、前述した (1) で説明した方法で調製されたスラリーを塗布し、乾燥させ、プレスを施すことにより負極を得る。

【0039】活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵・放出する炭素質材料を使用することができる。

【0040】前記炭素質材料としては、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等の有機高分子化合物を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、500℃～3000℃の温度で、常圧または減圧下にて前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0041】前記結着剤としては、前述した正極で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0042】前記負極は、導電性を向上する観点から、導電性材料を含んでいても良い。前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、アセチレンブラックやケッチェンブラックのようなカーボンブラック、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0043】切り込み未形成の導電性シートには、例えば、金属板を使用することができる。金属板は、例えば、銅、ニッケル等から形成することができる。

【0044】導電性シートに形成される切り込みの形状としては、前述した正極で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0045】切り込みの数は、前述した正極で説明したのと同様な理由により導電性シートの活物質含有層が保持される面 1 cm^2 当り 1 ～ 5 個の範囲内にすることが好ましい。導電性シート 1 cm^2 当りの切り込み数は、1 ～ 3 個にすることがより好ましく、さらに好ましい範囲は 1 ～ 2 個である。

【0046】導電性シートの厚さは、5 ～ 30 μm の範囲内にすることが好ましい。さらに好ましい範囲は、5 ～ 20 μm である。

【0047】なお、本発明においては、正極集電体に複数の切り込みが形成されている導電性シートが使用されている場合、負極として以下に説明する方法で作製され

たものを使用することができる。すなわち、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料及び結着剤を含むスラリーを、銅箔やニッケル箔のような金属箔に塗布し、乾燥させた後、プレスを施すことにより得られる負極を使用することができる。

【0048】（セパレータ）このセパレータとしては、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）製の多孔質シートを用いることができる。

【0049】（非水電解質）この非水電解質としては、例えば、非水電解液、ゲル状非水電解質を使用することが10 できる。

【0050】非水電解液は、例えば、非水溶媒にリチウム塩を溶解させることにより調製される。

【0051】前記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、スルホラン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることが20 できる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0052】前記リチウム塩としては、例えば、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、ホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化砒素リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）等を挙げ30 ることができる。

【0053】ゲル状非水電解質は、電極群に液体状態のゲル状非水電解質前駆体を含浸させた後、前記前駆体をゲル化させることにより得られる。ゲル化は、例えば、熱処理、電子線の照射等により行うことができる。

【0054】ゲル状非水電解質前駆体は、非水電解液及びゲル化剤を含む。ゲル化剤としては、例えば、物理架橋型ポリマー及び化学架橋型ポリマーのうち少なくとも1種類のポリマーから形成することができる。

【0055】物理架橋型ポリマーとしては、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、アクリロニトリルモノマーを含むポリマー、エチレンオキサイドモノマーを含むポリマー等を挙げ40 ることができる。アクリロニトリルモノマーを含むポリマーとしては、例えば、ポリアクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体やポリアクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体のようなコポリマー等を挙げることができる。アクリロニトリルモノマーを含むポリマーにおけるアクリロニトリルモノマーの重合比率は50%以上であることが望ましい。一方、エチレンオキサイドモノマーを含むポリマーにおけるエチレンオキサイドモ50

ノマーの重合比率は50%以上であることが望ましい。

【0056】化学架橋型ポリマーとしては、1分子中に重合可能な官能基を2つ以上有するモノマーを重合させて形成したポリマーを挙げることができる。1分子中の重合可能な官能基数は、3以上であることがより好ましい。重合可能な官能基のうち好ましいのは、アクリロイル基及びアリル基である。1分子中に重合可能な官能基を2つ以上有するモノマーとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート等を挙げることができる。

【0057】（外装体）外装体は、例えば、金属、フィルム材料等から形成することができる。

【0058】フィルム材料としては、例えば、熱可塑性樹脂層と樹脂層の間に金属層が介在されたラミネートフィルムを挙げることができる。

【0059】前記熱可塑性樹脂層は、外装体のヒートシール面としての役割を担う。前記熱融着性樹脂としては、例えば、変性ポリエチレンフタレート、酸変性ポリエチレン、酸変性ポリプロピレン、アイオノマー、エチレンビニルアセテート（EVA）等を挙げることができ30 る。前記熱可塑性樹脂層は、単層か、もしくは複数の熱可塑性樹脂からなる多層構造にすることができる。

【0060】前記金属層は、水分の侵入を防止する役割を担う。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレスから形成することができる。

【0061】前記樹脂層は、前記金属層を保護する役割を担っている。前記樹脂層は、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンのようなポリオレフィンから形成することが30 できる。前記樹脂層は、単層か、もしくは複数の樹脂からなる多層構造にすることができる。

【0062】以上説明したように本発明に係るリチウム二次電池は、正極集電体及び前記正極集電体に担持される正極活物質含有層を有する正極と、負極集電体及び前記負極集電体に担持される負極活物質含有層を有する負極とを含む積層物が捲回もしくは折り曲げられている構造を有する電極群と、前記電極群に保持される非水電解質とを具備する。

【0063】このような二次電池において、前記正極集電体及び前記負極集電体のうち少なくとも一方の集電体に、複数の切り込みが形成されている導電性シートを用いることによって、エキスパンドメタルのような多孔質集電体に比べて高い集電体強度を得ることができ、かつ電極群に非水電解液やゲル状非水電解質前駆体のような液体状非水電解質を短時間のうちに均一に含浸させることができる。特に、物理型架橋ポリマーを含むゲル状非水電解質前駆体を使用する際、前駆体の浸透速度が遅いと、電極群に前駆体が行き渡る前にゲル化が始まり、ゲル状非水電解質の分布が大きく偏ってしまうが、本発明

により前駆体の含浸速度が向上されたため、前駆体のゲル化が始まる前に電極群に前駆体を均一に含浸させることができ、電極群にゲル状非水電解質を均一に分散させることが可能になる。従って、二次電池の内部抵抗を低くすることができるため、高レートで放電した際にも高い放電容量を得ることができ、かつ充放電サイクル寿命を向上することができる。

【0064】本発明に係るリチウム二次電池用電極の製造方法によれば、切り込み未形成の導電性シートに活物質含有層を保持させることによって、導電性シートを破断させることなく、電極前駆体を形成することができる。次いで、前記電極前駆体に、先端がテーパ状の切裂手段を貫通させることにより、電極前駆体中の導電性シートに切り込みを形成することができると共に、活物質含有層に亀裂もしくは微細な割れを生じさせることができる。次いで、電極前駆体にプレスを施す。このような方法により正極か、負極か、もしくは正極及び負極の双方の電極を作製し、正極と負極とを含む積層物が捲回もしくは折り曲げられた構造の電極群を形成すると、集電体に破断が生じる率を少なくすることができる。得られた電極群には、非水電解液やゲル状非水電解質前駆体のような液体状非水電解質を速やかに浸透させることができるため、電極群に非水電解質を均一に保持させることができる。その結果、二次電池の内部抵抗を低くすることができるため、高レートで放電した際にも高い放電容量が得られ、かつ充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を実現することができる。

【0065】但し、切裂手段により活物質含有層に形成される亀裂あるいは微細な割れは、液体状非水電解質が含浸されることによる活物質含有層の膨潤や、充放電反応時のリチウムの吸蔵・放出に伴う活物質含有層の膨張収縮のために活物質含有層の微細構造が変動するため、現状の技術ではその存在を確認することが困難である。

【0066】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0067】（実施例1）

<正極の作製> N-メチルピロリドン 25 質量部にポリフッ化ビニリデン（呉羽化学工業製商品名：＃1100）3 質量部を溶解させた後、正極活物質として平均粒径 $3\mu\text{m}$ の LiCoO_2 89 質量部と導電フィラーとしてグラファイト（ロンザ社製商品名：KS6）8 質量部とを添加し、ディゾルバー及びビーズミルを用いて攪拌混合し、正極スラリーを調製した。このスラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイスコータを用いて一定間隔を開けて塗付し、乾燥させ、フープ状に巻き取り、アルミニウム箔の片面に活物質含有層を形成した。ひきつづき、前記アルミニウム箔のもう片方の面にスラリーをダイスコータを用いて一定間隔を開けて塗付し、乾燥させ、アルミニウム箔の両面に活物質含有層を形成した。次いで、両面に活物質含有層が保持されてい

るアルミニウム箔に、ピアッシング装置により、図8に示すような横断面形状が円形で、かつ直径が 0.3mm の針 31 をピッチ間隔 10mm で貫通させ、活物質含有層に亀裂を生じさせると共に、正極集電体に切り込みを形成した。針の貫通により活物質含有層の表面にバリ

（かえり）が突出したが、次いで行われるプレスにより活物質含有層の表面は平らに戻った。ひきつづき、スリットすることにより、厚さが $120\mu\text{m}$ で、幅が 48mm のリール状正極を得た。

【0068】このようにして得られた正極に含まれる正極集電体の形状を確認するため、活物質含有層を引き剥がした。図3に示すように、アルミニウム箔3の表面に円形の切り込み4が形成されていた。また、アルミニウム箔の表面 1cm^2 当りの切り込みの数は1個であった。

【0069】<負極の作製> メソフェーズピッチ系炭素繊維粉末（ペトカ社製）100 質量部に対して、グラファイト粉末（ロンザ社製商品名：KS15）を10 質量部添加して混合し、さらにスチレン/ブタジエンラテックス（旭化成工業社製商品名：L1571、固形分が48 重量%）4.2 質量部と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（第1工業製薬製商品名：BSH12）の水溶液（固形分1 重量%）130 質量部と、蒸留水20 質量部とを加えて混合し、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の一方の面にダイスコータを用いて一定間隔を開けて塗付し、乾燥し、フープ状に巻き取ることにより銅箔の片面に活物質含有層を形成した。ひきつづき、この銅箔の他方の面にスラリーをダイスコータを用いて一定間隔を開けて塗付し、乾燥することにより銅箔の両面に活物質含有層を形成した。次いで、両面に活物質含有層が保持されている銅箔に、ピアッシング装置により、横断面形状が円形で、かつ直径が 0.3mm の針をピッチ間隔 10mm で貫通させ、活物質含有層に亀裂を生じさせると共に、負極集電体に切り込みを形成した。針の貫通により活物質含有層の表面にバリが突出したが、次いで行われるプレスにより活物質含有層の表面は平らに戻った。ひきつづき、スリットすることにより、厚さが $120\mu\text{m}$ で、幅が 50mm のリール状負極を得た。

【0070】このようにして得られた負極に含まれる負極集電体の形状を確認するため、活物質含有層を引き剥がしたところ、銅箔の表面に円形の切り込みが形成されていた。また、銅箔の表面 1cm^2 当りの切り込みの数は1個であった。

【0071】<扁平型電極群の作製> 得られたリール状正極と負極を未塗布領域でそれぞれ裁断すると共に、リードタブをそれぞれ接合した後、自動捲回機によりポリエチレン製微多孔膜（旭化成製）を介してスパイラル状に捲回した後、扁平形状にプレス成形することにより前述した図1に示す構造の扁平型の電極群を作製した。

【0072】＜非水電解液の調製＞エチレンカーボネート（EC）及びγ-ブチロラクトン（GBL）を1：3の割合で混合した非水溶媒に LiBF_4 を溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0073】＜電池の組立て＞最外層からポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、アルミニウム箔及び熱可塑性樹脂フィルムの順番に積層された厚さ0.15mmのラミネートフィルムで、前記電極群を正負極リードがラミネートフィルムの外部に延出するように被覆した後、1辺を除いて開口縁部の熱可塑性樹脂フィルム同士を幅4mmで熱融着させた。次いで、外装体のまだ開口している1辺から非水電解液2.5gを真空注液した後、この辺を前述したのと同様にして封止することにより、図4及び図5に示す構造を有し、理論容量が500mAhで、厚さが3.60mmの薄型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0074】すなわち、薄型リチウムイオン二次電池は、正極11と負極12がセパレータ13を介して扁平形状に捲回された扁平型電極群と、前記電極群が収納されるラミネートフィルム製の袋状の外装体14とを備える。正極11は、円形の切り込みが複数形成されているアルミニウム箔からなる正極集電体15と、前記正極集電体15に担持される活物質含有層16とを有する。一方、負極12は、円形の切り込みが複数形成されている銅箔からなる負極集電体17と、前記負極集電体17に担持される活物質含有層18とを有する。前記正極11の前記正極集電体15には、帯状の正極リード19が接続されている。一方、前記負極12の負極集電体17には、帯状の負極リード20が接続されている。正極リード19及び負極リード20の先端は、前記外装体14の外部に延出されている。

【0075】（実施例2）アルミニウム箔表面 1cm^2 当りの切り込み数を2個にし、かつ銅箔表面 1cm^2 当りの切り込み数を2個にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0076】（実施例3）針の代わりに図9に示すような横断面形状がV字形の刃32を貫通させ、アルミニウム箔3の表面に形成される切り込み21の形状を図6に示すようにV字形にし、また銅箔に形成される切り込み

もV字形にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0077】（比較例1）

＜正極の作製＞前述した実施例1で説明したのと同様な組成の正極スラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にダイスコータを用いて一定間隔を開けて塗付し、乾燥させ、プレスした後、スリットすることにより、厚さが $120\mu\text{m}$ で、幅が48mmのリール状正極を得た。

【0078】＜負極の作製＞前述した実施例1で説明したのと同様な組成の負極スラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面にダイスコータを用いて一定間隔を開けて塗付し、乾燥させ、プレスした後、スリットすることにより、厚さが $120\mu\text{m}$ で、幅が50mmのリール状負極を得た。

【0079】このような正極及び負極を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0080】（比較例2）

＜正極の作製＞前述した実施例1で説明したのと同様な組成の正極スラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム製エキスパンドメタルの両面にダイスコータを用いて一定間隔を開けて塗付したところ、途中でエキスパンドメタルが破断し、正極を得られなかった。

【0081】＜負極の作製＞前述した実施例1で説明したのと同様な組成の負極スラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅製エキスパンドメタルの両面にダイスコータを用いて一定間隔を開けて塗付したところ、途中でエキスパンドメタルが破断し、負極を得られなかった。

【0082】実施例1及び比較例1の二次電池について、二次電池組立て工程後から起算して1時間経過したものと、二次電池組立て工程後から起算して12時間経過したものについて、外装体から電極群を取り出し、電極群に含浸された電解液量を測定すると共に、電極群を分解してセパレータの濡れ度合いを観測し、その結果を下記表1に示す。

【0083】

【表1】

	電解液含浸量		セパレータ濡れ性（濡れ面積）	
	1時間後	12時間後	1時間後	12時間後
実施例1	2.30g	2.40g	70%	90%
比較例1	1.90g	2.10g	40%	60%

【0084】表1から明らかなように、実施例1の二次電池は、組立て工程後から12時間で注液した非水電解液の96%が電極群に含浸されて、セパレータ表面の90%に非水電解液が行き渡ることがわかる。

【0085】これに対し、比較例1の二次電池は、組立

て工程後から12時間経過しても注液した非水電解液のうち84%しか電極群に含浸されず、実施例1に比べて電解液の含浸速度が低いことがわかる。

【0086】また、得られた実施例1～3及び比較例1の二次電池について、室温でエージングを施した。エー

ジングは、組立工程後から起算して12時間で終了した。次いで、0.2Cの電流で、終止電圧が4.2Vの定電流一定電圧充電を施した後、0.2Cの電流で終止電圧3.0Vまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が安定したところで放電容量を測定し、その結果を下記表2に示す。次いで、1.0Cの電流で、終止電圧が4.2Vの定電流一定電圧充電を施した後、1Cの電流で終止電圧3.0Vまで放電した際の放電容量を
(非水電解液を使用)

	切り込み 形状	1 cm ² 当りの 切り込み数	電池容量 (mAh)	0.2Cでの 放電容量 (mAh)	1.0Cでの 放電容量 (mAh)	3.0Cでの 放電容量 (mAh)
実施例1	円形	1	500	495	491	474
実施例2	円形	2	500	498	494	479
実施例3	V字形	1	500	497	492	475
比較例1	なし	—	500	493	479	418

【0088】表2から明らかなように、実施例1～3の二次電池は、放電レートを高くしていった際の放電容量の低下を、比較例1に比べて小さくできることがわかる。

【0089】(実施例4)

<扁平型電極群の作製>実施例1で説明したのと同様なリール状正極と負極を未塗布領域でそれぞれ裁断すると共に、リードタブをそれぞれ接合した後、自動捲回機によりポリエチレン製微多孔膜(旭化成製)を介してスパイラル状に捲回した後、扁平形状にプレス成形することにより前述した図1に示す構造の扁平型の電極群を作製した。

【0090】<ゲル電解質前駆体の調製>エチレンカーボネート及びγ-ブチロラクトンを1:3の割合で混合した非水溶媒に、LiBF₄を溶解させることにより非水電解液を調製した。この非水電解液中に、重合可能な官能基モノマーとしてトリエチレングリコールジメタクリレート(5質量%)と、重合開始剤として過氧化物系重合開始剤(0.25質量%)とを添加し、混合することにより液体状のゲル電解質前駆体を調製した。

【0091】<電池の組立て>実施例1で説明したのと同様なラミネートフィルムで、前記電極群を正負極リードがラミネートフィルムの外部に延出するように被覆した後、1辺を除いて開口縁部の熱可塑性樹脂フィルム同士を幅4mmで熱融着させた。次いで、外装体のまだ開口している1辺から液体状のゲル電解質前駆体を真空注液した後、この辺を前述したのと同様にして封止した後、80℃で1時間加温した後に室温で冷却することによりゲル電解質前駆体をゲル化させ、前述した図4及び図5に示す構造を有し、理論容量が500mAhで、厚さが3.60mmの薄型リチウムイオン二次電池を組み立てた。

測定し、その結果を下記表2に併記する。ひきつづき、1.0Cの電流で、終止電圧が4.2Vの定電流一定電圧充電を施した後、3Cの電流で終止電圧3.0Vまで放電した際の放電容量を測定し、その結果を下記表2に併記する。

【0087】

【表2】

【0092】(実施例5) アルミニウム箔表面1cm²当りの切り込み数を2個にし、かつ銅箔表面1cm²当りの切り込み数を2個にすること以外は、前述した実施例4で説明したのと同様な構成の薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0093】(実施例6) 針の代わりに図10に示すような横断面形状がコの字形の刃33を貫通させ、アルミニウム箔3の表面に形成される切り込み22の形状を図7に示すようにコの字形にし、また銅箔に形成される切り込みの形状もコの字形にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0094】(比較例3)

<正極の作製>前述した実施例1で説明したのと同様な組成の正極スラリーを厚さ15μmのアルミニウム箔の両面にダイスコートをを用いて一定間隔を開けて塗付し、乾燥させ、プレスした後、スリットすることにより、厚さが120μmで、幅が48mmのリール状正極を得た。

【0095】<負極の作製>前述した実施例1で説明したのと同様な組成の負極スラリーを厚さ10μmの銅箔の両面にダイスコートをを用いて一定間隔を開けて塗付し、乾燥させ、プレスした後、スリットすることにより、厚さが120μmで、幅が50mmのリール状負極を得た。

【0096】このような正極及び負極を用いること以外は、前述した実施例4で説明したのと同様な構成の薄型リチウムイオン二次電池を製造した。

【0097】得られた実施例4～6及び比較例3の二次電池について、室温でエージングを施した。エージングは、組立工程後から起算して12時間で終了した。次いで、0.2Cの電流で、終止電圧が4.2Vの定電流一

定電圧充電を施した後、0.2Cの電流で終止電圧3.0Vまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が安定したところで放電容量を測定し、その結果を下記表3に示す。次いで、前述したのと同様にして1.0C

(ゲル電解質を使用)

	切り込み 形状	1cm ² 当りの 切り込み数	電池容量 (mAh)	0.2Cでの 放電容量 (mAh)	1.0Cでの 放電容量 (mAh)	3.0Cでの 放電容量 (mAh)
実施例4	円形	1	500	492	473	423
実施例5	円形	2	500	493	476	427
実施例6	コの字形	1	500	490	472	420
比較例3	なし	—	500	481	448	256

【0099】表3から明らかなように、実施例4～6の二次電池は、放電レートを高くしていった際の放電容量の低下を、比較例3に比べて小さくできることがわかる。

【0100】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、電極群に非水電解質を短時間のうちに均一に保持させることが可能で、高レートでの放電特性が向上されたリチウム二次電池を提供することができる。また、本発明によれば、電極作製時並びに電極群作製の集電体の破断が少なく、電極群に非水電解質を短時間のうちに均一に保持させることが可能で、高レートでの放電特性が向上されたリチウム二次電池用電極の製造方法及びリチウム二次電池の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池の電極群の一例を示す斜視図。

【図2】本発明に係るリチウム二次電池の電極群の別な例を示す斜視図。

【図3】実施例1の薄型リチウムイオン二次電池の正極集電体を示す平面図。

【図4】実施例1の薄型リチウムイオン二次電池を示す平面図。

【図5】図4の薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図。

【図6】実施例3の薄型リチウムイオン二次電池の正極集電体を示す平面図。

での放電容量と、3.0Cでの放電容量を測定し、その結果を下記表3に併記する。

【0098】

【表3】

【図7】実施例6の薄型リチウムイオン二次電池の正極集電体を示す平面図。

【図8】実施例1において切裂手段として使用される針を示す断面図。

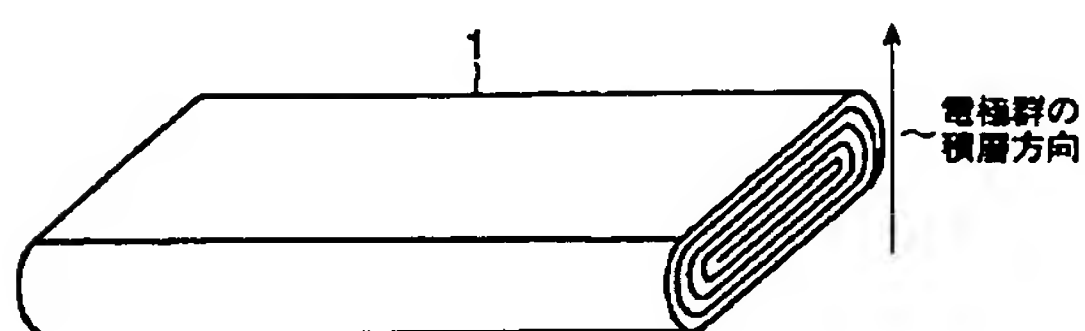
【図9】実施例3において切裂手段として使用される、横断面形状がV字形の刃を示す斜視図。

【図10】実施例6において切裂手段として使用される、横断面形状がコの字形の刃を示す斜視図。

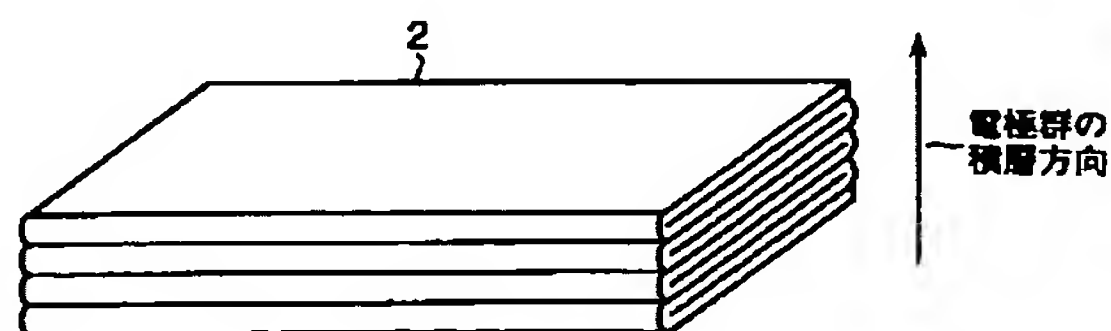
【符号の説明】

- 1…電極群、
- 2…電極群、
- 3…アルミニウム箔、
- 4…切り込み、
- 11…正極、
- 12…負極、
- 13…セパレータ、
- 14…外装体、
- 15…正極集電体、
- 16…正極活物質含有層、
- 17…負極集電体、
- 18…負極活物質含有層、
- 19…正極リード、
- 20…負極リード、
- 21、22…切り込み、
- 31…針形状の先端を有する切裂手段、
- 32、33…刃形状の先端を有する切裂手段。

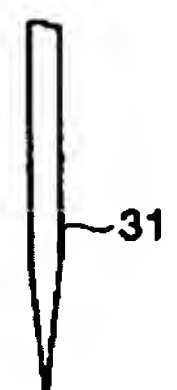
【図1】



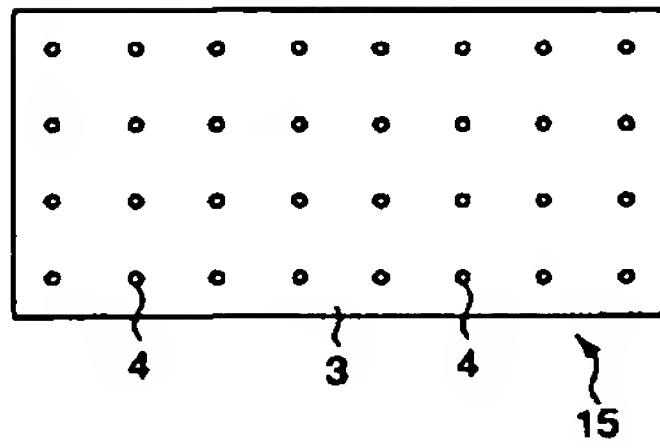
【図2】



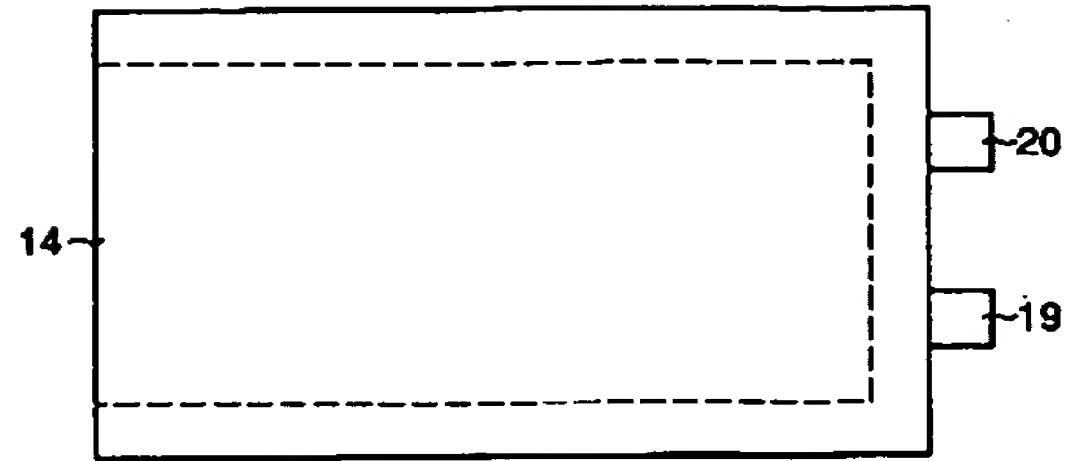
【図8】



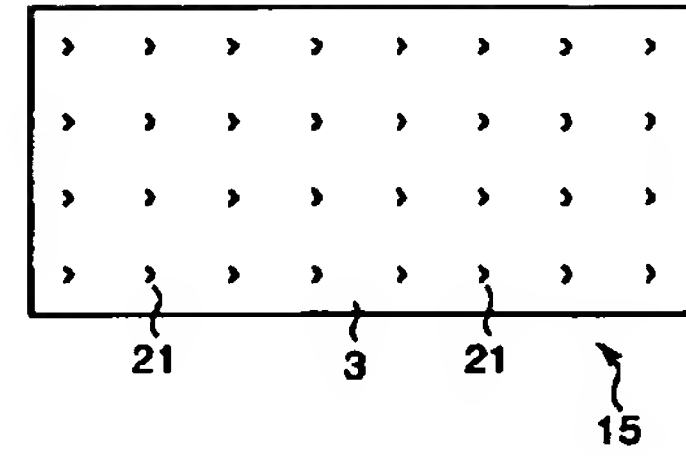
【図 3】



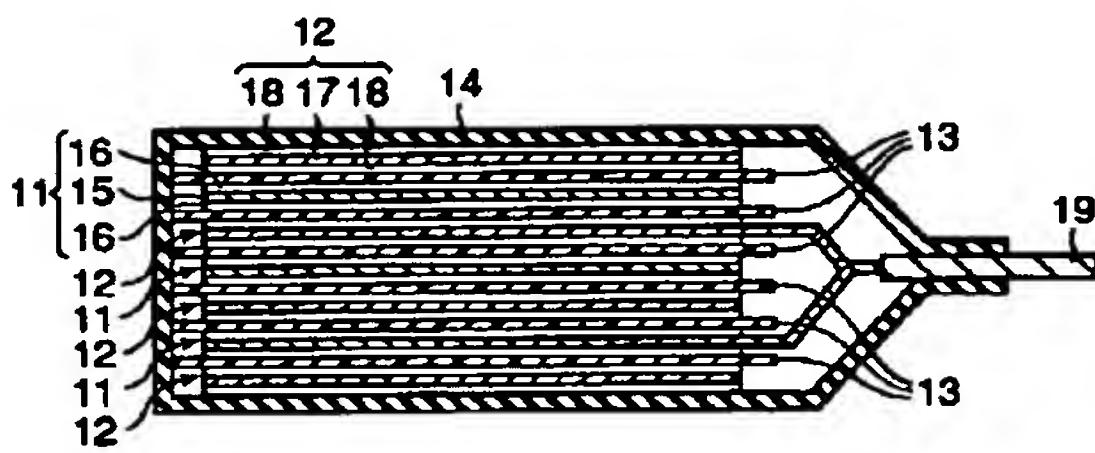
【図 4】



【図 6】



【図 5】

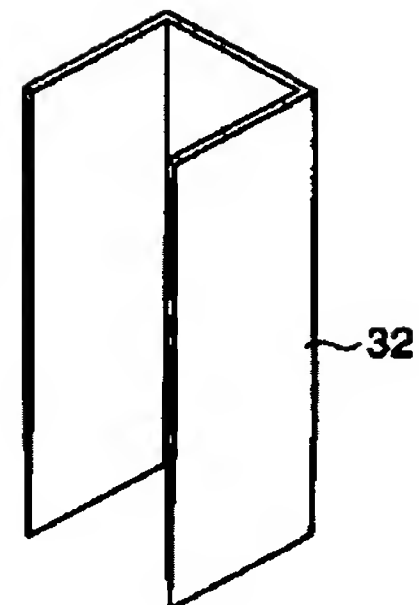
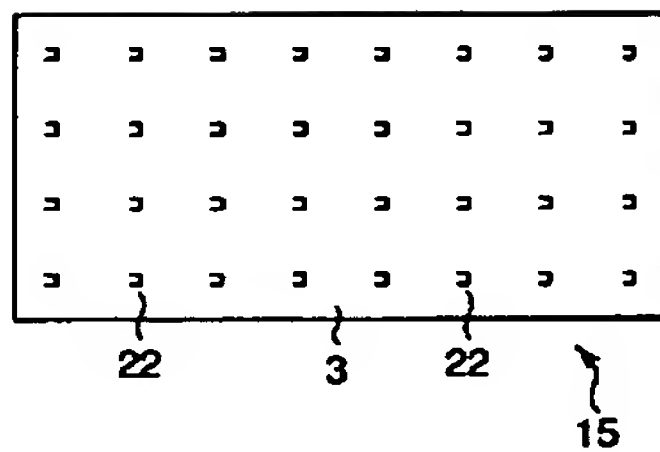


【図 9】



【図 7】

【図 10】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H017 AA03 BB06 BB19 CC05 DD08
 EE04 EE05
 5H029 AJ02 AJ11 AJ14 AK02 AK03
 AK05 AL06 AL07 AM02 AM03
 AM04 AM05 AM07 BJ04 BJ14
 BJ15 CJ03 CJ04 CJ06 CJ07
 CJ22 DJ07 DJ14 EJ01
 5H050 AA02 AA14 AA19 BA17 BA18
 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11
 CB07 CB08 DA06 DA07 FA05
 FA06 FA13 GA03 GA04 GA08
 GA09 GA22 GA30